

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-226694

(43)Date of publication of application : 25.08.1998

(51)Int.Cl.

C07F 17/00
 C07F 7/00
 C08F 4/642
 C08F 10/00
 // C07B 61/00

(21)Application number : 09-008531

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 21.01.1997

(72)Inventor : KANEKO TOSHIYUKI

IKEDA TAKAHARU

YANO AKIHIRO

SATO MORIHIKO

(30)Priority

Priority number : 08 10803
 08334312

Priority date : 25.01.1996
 13.12.1996

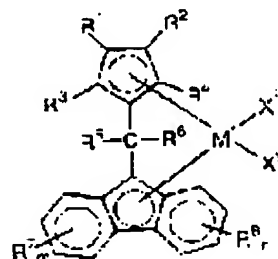
Priority country : JP

JP

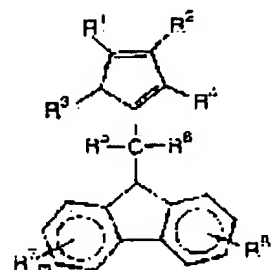
(54) TRANSITION METAL COMPOUND, OLEFIN-POLYMERIZATION CATALYST COMPRISING THE SAME AND PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER IN PRESENCE OF THE CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound useful as a catalyst component for polymerizing olefins to produce polyolefins having high mol.wts. by reaction diarylmethylene (cyclopentadienyl)-9-fluorene with a transition metal compound.
 SOLUTION: A compound of formula I [M1 is a transition metal in the group 4-6 of the periodic table; R1 is a 1-20C (oxygen-containing) hydrocarbon, a 3-20C silicon-containing hydrocarbon, a 2-20C nitrogen-containing hydrocarbon; R2 to R4 are each H, a 1-20C (oxygen-containing) hydrocarbon, a 3-20C silicon-containing hydrocarbon, a 2-20C nitrogen-containing hydrocarbon; R5, R6 are each a 6-10C aryl; R7, R8 are each a 1-20C (oxygen-containing) hydrocarbon, a 2-20C amino group, a halogen; X1, X2 are each H, a halogen, a 1-20C (oxygen-containing) hydrocarbon, a 2-20C amino group; (m), (n) are each 0-4]. The compound of formula I is useful as a catalyst component for polymerizing olefins, etc. The compound of formula I is obtained by reacting 1 equivalent of a compound of formula II with 2 equivalents of n-butyllithium, etc., and subsequently reacting the reaction product with a transition metal halide.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226694

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	F I
C 0 7 F 17/00		C 0 7 F 17/00
7/00		7/00 A
C 0 8 F 4/642	M F G	C 0 8 F 4/642 M F G
10/00		10/00
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平9-8531

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月21日

(31) 優先権主張番号 特願平8-10803

(32) 優先日 平8(1996) 1月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-334312

(32) 優先日 平8(1996) 12月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003300

東ソ一株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 金子 俊幸

三重県四日市市羽津乙129

(72) 発明者 池田 隆治

三重県四日市市羽津乙129

(72) 発明者 矢野 明広

三重県四日市市別名6丁目7-8

(72) 発明者 佐藤 守彦

三重県四日市市羽津乙129

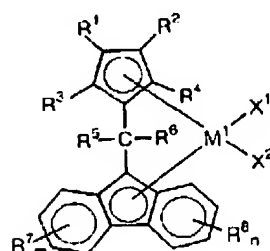
(54) 【発明の名称】 遷移金属化合物、それからなるオレフィン重合触媒およびこれを用いたオレフィン重合体の製造

(57) 【要約】 方法

【課題】 高分子量のポリオレフィンを製造する。

【解決手段】 一般式(1)で表される遷移金属化合物を含んでなる触媒を使用する。

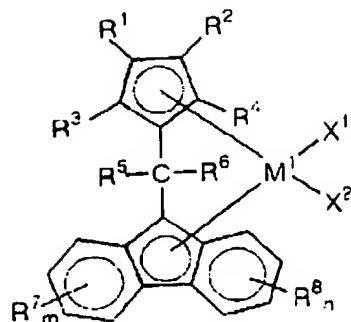
【化1】



(1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)



(1)

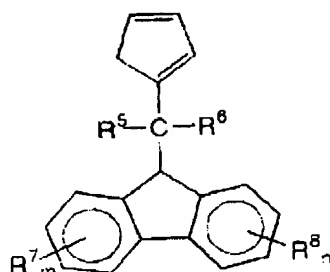
【式中、 M^1 は周期表4族、5族または6族の遷移金属であり、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数3～20のケイ素含有炭化水素基または炭素数2～20の窒素含有炭化水素基を示す。 R^2 、 R^3 、 R^4 は各々独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数3～20のケイ素含有炭化水素基または炭素数2～20の窒素含有炭化水素基を示す。 R^5 、 R^6 は互いに同じでも異なってもよく、炭素数6～10のアリール基である。 R^7 、 R^8 はフルオレニル基のベンゾ環部分上の置換基であり、各々独立して炭素数1～20の炭化水素

基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数2～20のアミノ基またはハロゲン原子を示す。また、 X^1 、 X^2 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基または炭素数2～20のアミノ基である。また、 m 、 n は0～4の整数である。】で表される遷移金属化合物。

【請求項2】一般式(1)中、 R^2 が炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする請求項1に記載の遷移金属化合物。

【請求項3】操作(A) 一般式(2)

【化2】



(2)

【式中、 R^5 、 R^6 は互いに同じでも異なってもよく、炭素数6～10のアリール基である。 R^7 、 R^8 はフルオレニル基のベンゾ環部分上の置換基であり、各々独立して炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数2～20のアミノ基またはハロゲン原子を示す。また、 m 、 n は0～4の整数である。さらに、シクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる異性体またはそれらの混合物であってもよい。】で示される化合物に対して、1当量の一般式



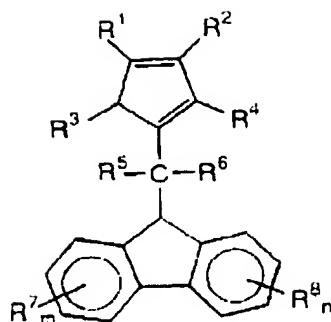
【式中、 R^9 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、 M^2 はアルカリ金属、アルカリ土金属であり、 X^3 はハロゲン原子である。 y は M^2 の価数で1また

は2であり、 x は1または2である。】で示される有機金属化合物または金属ハイドライドを反応させ、得られる化合物(2)のモノアニオンの金属塩を単離せずに、一般式(4)



【式中、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数3～20のケイ素含有炭化水素基または炭素数2～20の窒素含有炭化水素基を示し、 X^4 は求核剤との反応において脱離可能な基を示す。】で表される化合物と反応させることにより、または、さらに上記操作(A)を繰り返すことにより、シクロペンタジエニル環部分に1つ以上の置換基を導入した、一般式(5)

【化3】



(5)

[式中、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数3～20のケイ素含有炭化水素基または炭素数2～20の窒素含有炭化水素基を示す。 R^2 , R^3 , R^4 は各々独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数3～20のケイ素含有炭化水素基または炭素数2～20の窒素含有炭化水素基を示す。 R^5 , R^6 は互いに同じでも異なってもよく、炭素数6～10のアリール基である。 R^7 , R^8 はフルオレニル基のベンゾ環部分上の置換基であり、各々独立して炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数2～20のアミノ基またはハロゲン原子を示す。また、 m , n は0～4の整数である。さらに、シクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる異性体またはそれらの混合物であってもよい。]で示される化合物を得、しかる後に操作(B)化合物(5)に対して2当量の化合物(3)を反応させ、次いで1当量の遷移金属のハロゲン化合物と反応させ、必要ならば有機金属試薬と反応させることを特徴とする一般式(1)の遷移金属化合物の製造方法。

【請求項4】(a)一般式(1)で示される遷移金属化合物、および(b)該遷移金属化合物と反応して、カチオン性遷移金属化合物を生成させる化合物からなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項5】(a)一般式(1)で示される遷移金属化合物、(b)該遷移金属化合物と反応して、カチオン性遷移金属化合物を生成させる化合物、および(c)有機金属化合物からなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項6】請求項4または5に記載のオレフィン重合触媒の存在下で、オレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項7】エチレンおよび/または炭素数3以上の α -オレフィン類を120℃以上の温度で重合することを特徴とする請求項6に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、置換シクロペンタ

ジエニル基を配位子として含み、かつもう一方の配位子であるフルオレニル基とこの置換シクロペンタジエニル基とがジアリールメチレン基により架橋されていることを特徴とする遷移金属化合物、この遷移金属化合物の製造方法、該遷移金属化合物を含んでなるオレフィン重合触媒、およびそれを用いたオレフィン重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】オレフィンの重合において高い重合活性を示す錯体触媒として、チタン、ジルコニウムまたはハフニウム(周期表4族)等の遷移金属のシクロペンタジエニル誘導体とアルミノオキサンを基本構成成分として用いるメタロセン触媒が、J. Boor著「チーグラ・ナック触媒および重合」Academic Press, New York(1979)、H. SinnおよびW. Kaminsky著Adv. Organomet. Chem., 1899(1980)により報告されている。

【0003】さらに、メタロセン化合物を用いた α -オレフィン重合においては、メタロセン化合物の配位子のシクロペンタジエニル環に置換基を入れたり、2個のシクロペンタジエニル環を架橋させることによって、得られる α -オレフィン重合体の立体規則性や分子量が大きく影響を受けることが分かっている。例えば、J. Am. Chem. Soc., 106, 6355(1984)、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507(1985)、J. Am. Chem. Soc., 109, 6544(1987)では、2つのインデニル環をエチレンで架橋したエチレンビス(インデニル)を配位子とする4族遷移金属錯体のラセミ体をプロピレン重合触媒として用いることにより、アイソタクチックポリプロピレンを得ている。また、J. Am. Chem. Soc., 110, 6255(1988)では、シクロペンタジエンとフルオレンをイソプロピリデンで架橋したイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレン)を配位子とする4族遷移金属錯体を触媒として用いてシンジオタクチックのポリプロピレンを得ている。

【0004】イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)

ル) (9-フルオレン) を配位子とする4族遷移金属錯体の架橋部のジメチルメチレン基をジフェニルメチレン基に代えたジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドをプロピレンの重合触媒に用いることにより、シンジオタクチックポリプロピレンの得られることが特開平2-274703号公報に記載されている。

【0005】一方、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (9-フルオレン) を配位子とする4族遷移金属錯体のシクロペンタジエン環上の3位の水素原子をメチル基、*t*-ブチル基等のアルキル基に置換することで、得られるポリ α -オレフィンの立体規則性が、シンジオタクチックなものから、置換基の種類および数によってアタクチックまたはアイソタクチックなものへと幅広い立体規則性のものが得られることが知られている。例えば、Makromol. Chem., Macromol. Symp., 48/49, 235 (1991)、特開平3-193796号公報には、シクロペンタジエン環の3位に置換基としてメチル基を導入したイソプロピリデン(3-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドを触媒として用いてヘミアイソタクチックポリプロピレンが得られることが示されている。

【0006】また、特開平6-122718号公報には、同じくシクロペンタジエン環の3位に*t*-ブチル基を導入したイソプロピリデン(3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドを用いて、アイソタクチックポリプロピレンが得られることが示されている。

【0007】しかしながら、3位に炭化水素基が置換したシクロペンタジエニル基およびフルオレニル基がジフェニルメチレン基により架橋されてなる遷移金属化合物が、効率よく合成された例はなかった。これは、配位子であるイソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (9-フルオレン) が、一般に、フルオレンの金属塩と6, 6-ジメチルフルベンとの反応により合成されており、シクロペンタジエニル環部分に置換基の導入された配位子についても同様に合成されていたが、フルオレンの金属塩と5員環部分が電子供与性の炭化水素置換基等で置換された6, 6-ジフェニルフルベン誘導体との反応は進行しにくく、配位子の合成が困難なためであった。

【0008】また、一般に α -オレフィンの重合において、通常メタロセン触媒を用いて高分子量のポリ α -オレフィンを得るのは困難である。例えば、上述のイソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド等のシクロペンタジエン誘導体とフル

オレンとがジメチルメチレンにて架橋されてなる化合物を配位子として有する遷移金属化合物を触媒としてプロピレン重合に用いると、各々、シンジオタクチック、ヘミアイソタクチック、アイソタクチックと種々の立体規則性のポリプロピレンが得られるものの、いずれのポリプロピレンも分子量は低いものであった。

【0009】また、メタロセン触媒は、エチレンと α -オレフィンとの共重合においても従来のチーグラ-ナッタ触媒とは異なり、組成分布の均一な共重合体ができることが知られており、直鎖状低密度ポリエチレン(LDPE) からエチレン・プロピレン共重合体(EPR) と広範囲のオレフィン系共重合体を製造することができる。しかしながら、高温下での重合においては分子量の低下が著しいという問題があった。例えば、特開平5-320246号公報にはジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド、テトラ(ペンタフルオロフェニル) ホウ素ジメチルアニリニウムおよびトリイソブチルアルミニウムからカチオン性遷移金属触媒を製造し、重合触媒として高温下でエチレン/1-オクテンの共重合を行っている。しかしながら、得られるポリマーの極限粘度は小さく、分子量が低いことが示唆されている。

【0010】また、EPRに代表されるオレフィン系エラストマーの合成においても分子量ならびに生産性の問題があった。一般にメタロセン触媒では、 α -オレフィンの含量の増大に伴い分子量が著しく低下する。特開昭62-121709号公報、特開昭62-121711号公報には、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライドとメチルアルミノキサランからなる触媒を用いた低結晶性エチレン/ α -オレフィン共重合体、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体の合成例が開示されているが、分子量の問題から重合は低温下で行われている。そのため、共重合体の収量が低く、生産性に問題があった。特開平5-43618号公報には、エチレンビス(インデニル) ジルコニウムジメチルとフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレートとトリイソブチルアルミニウムからなるカチオン性遷移金属触媒を用いたEPRの製造例が開示されているものの、分子量の問題は解決されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の技術に鑑み、特に、工業的な重合条件での欠点を回避し、高い重合活性で、高分子量のポリオレフィンを製造することのできる触媒系を提供することを目的とするものである。また、そのための新規な遷移金属化合物、および該遷移金属化合物の効率的な製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、置換基を有するシクロペンタジ

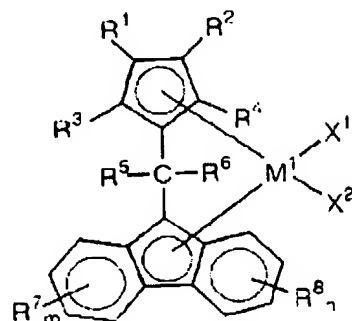
エニルとフルオレンとがジアリールメチレン基を介して結合してなる化合物を配位子とする遷移金属化合物を合成し、これを触媒成分とすることによって、高分子量のポリオレフィンを生産性良く製造することが可能である

ことを見い出すに至った。

【0013】すなわち、本発明は一般式(1)

【0014】

【化4】



(1)

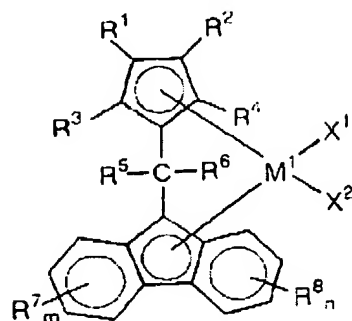
【0015】[式中、M¹は周期表4族、5族または6族の遷移金属であり、R¹は炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数3～20のケイ素含有炭化水素基または炭素数2～20の窒素含有炭化水素基を示す。R², R³, R⁴は各々独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数3～20のケイ素含有炭化水素基または炭素数2～20の窒素含有炭化水素基を示す。R⁵, R⁶は互いに同じでも異なってもよく、炭素数6～10のアリール基である。R⁷, R⁸はフルオレニル基のベンゾ環部分上の置換基であり、各々独立して炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数2～20のアミノ基またはハロゲン原子を示す。また、X

¹, X²は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基または炭素数2～20のアミノ基である。またm, nは0～4の整数である。]で表される遷移金属化合物、その製造方法、該遷移金属化合物を含んでなるオレフィン重合触媒およびそれを用いたオレフィン重合体の製造方法に関する。

【0016】以下に本発明を詳細に説明する。まず、本発明に係わる遷移金属化合物は、下記一般式(1)で表される遷移金属化合物である。

【0017】

【化5】



(1)

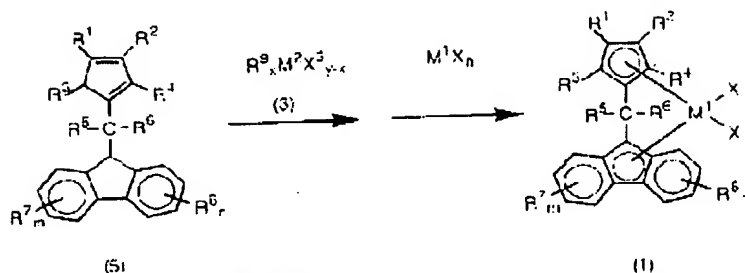
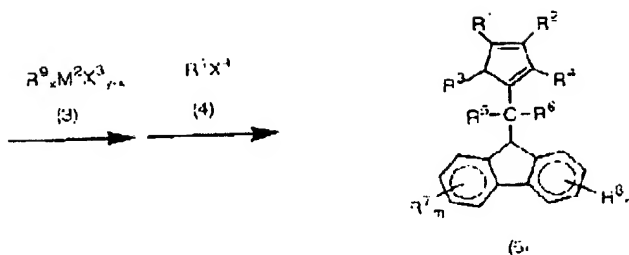
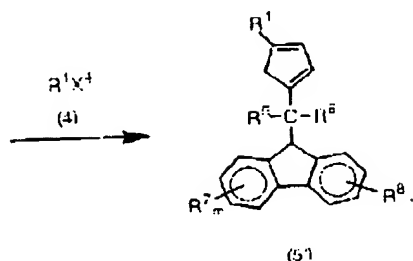
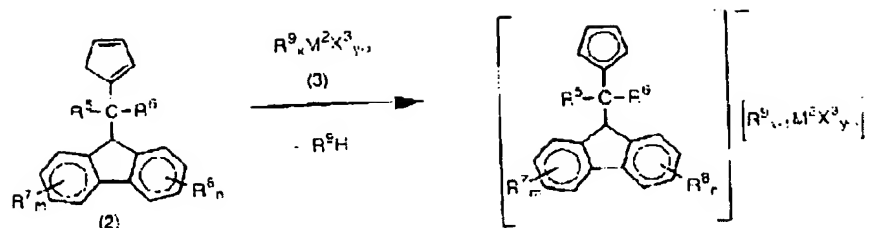
【0018】式中、M¹は周期表4族、5族または6族の遷移金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0019】R¹は炭素数1～20の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数3～20のケイ素含有炭化水素基または炭素数2～20の窒素含有炭化水素基を示す。具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、イソプロピル、イソブチル、s-ブチ

ル、t-ブチル、シクロヘキシルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル、ピフェニル、ナフチルなどのアリール基、ベンジル、フェニルエチルなどのアリールアルキル基等の炭素数1～20の炭化水素基；メトキシメチル、2-メトキシエチルなどのアルコキシアルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシなどのアリールオキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシ等のアリールアルコキシ基、アセチル、ベンゾイルなどのアシル基等の炭素数1～20の酸素含有炭化水素基；トリ

ペンタジエニル) (2, 7-ジ-1-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-1-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (2-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (2-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (2-(ジメチルアミノ)フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (2-(ジメチルアミノ)フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2-(ジメチルアミノ)フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2-(ジメチルアミノ)フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (4-(ジメチルアミノ)フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (4-(ジメチルアミノ)フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (4-(ジメチルアミノ)フルオレニル) ジルコニウムジメチルおよび中心金属の Zr を Ti または Hf に置き換えたものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【化6】



【0028】一般式(2)で示される、無置換のシクロペンタジエンとフルオレンの誘導体とがジアリールメチレン基を介して結合してなる化合物は、特開平2-274703号公報等々に示されているような公知の方法を用いることによって合成することができる。なお、一般式(2)で示される化合物は、シクロペンタジエン環部分の2重結合の位置の違いによる異性体であっても、またこれらの混合物であってもかまわない。

【0029】ここで、シクロペンタジエン環に炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基等の置換基を導入する方法としては、まず不活性溶剤中、一般式(2)で示される化合物を塩基である一般式(3)で示される化合物を用いて脱プロトン化し、化合物(2)のモノアニオンの金属塩とする。

【0030】一般式(3)中、 R^9 は水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~10の炭化水素基である。 M^2 はLi、Na、K等のアルカリ金属あるいはMg等のアルカリ土金属であり、 X^3 はハロゲン原子である。 y は M^2 の価数で1または2であり、 x は1または2である。具体的には水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属ヒドライド；メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、臭化メチルマグネシウム、ヨウ化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化イソプロピルマグネシウム等の有機金属化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、一般式(3)以外の化合物でも、化合物(2)のシクロペンタジエン環上のプロトンを引き抜くことのできる塩基性

の化合物であれば、化合物（３）の代わりに用いることができる。

【００３１】上記の化合物（２）と（３）の反応により生成した、モノアニオンの金属塩は単離することなく、一般式（４）で示される試薬と反応させることによって、一般式（５'）で示されるような、１つの置換基の導入されたシクロペンタジエニル基とフルオレンとがジアリールメチレン基を介して結合している化合物を得ることができる。また、モノ置換体のシクロペンタジエニル環を有する化合物（５'）は、前述のように、さらに化合物（３）および化合物（４）（この際に用いる化合物（４）は前回と同じでも異なってもよい）を順次作用させることによって、複数個の同一あるいは異なる置換基を導入した化合物（５）を得ることができる。

【００３２】一般式（４）の式中、 R^1 は炭素数１～２０の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数３～２０のケイ素含有炭化水素基または炭素数２～２０の窒素含有炭化水素基を示す。 X^4 は求核剤との反応において脱離可能な基であり、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のようなハロゲン原子や、トシル基やメシル基からなるスルホン酸アニオンが例示される。

【００３３】一般式（５）の式中、 R^1 は炭素数１～２０の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数３～２０のケイ素含有炭化水素基または炭素数２～２０の窒素含有炭化水素基を示す。 R^2 , R^3 , R^4 は各々独立して水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数３～２０のケイ素含有炭化水素基または炭素数２～２０の窒素含有炭化水素基を示す。 R^5 , R^6 は互いに同じでも異なってもよく、炭素数６～１０のアリール基である。 R^7 , R^8 はフルオレニル基のベンゾ環部分上の置換基であり、各々独立して炭素数１～２０の炭化水素基もしくは酸素含有炭化水素基、炭素数２～２０のアミノ基またはハロゲン原子を示す。また、 m , n は０～４の整数である。さらに、シクロペンタジエニル環における２重結合の位置のみが異なる異性体またはそれらの混合物であってもよい。

【００３４】シクロペンタジエニル環に置換基が導入された配位子の合成の条件は、以下の通りである。脱プロトン化剤である化合物（３）の使用量は、化合物（２）のモノアニオンの金属塩を生成し得る量であり、１当量以上、好ましくは１当量である。また、得られたモノアニオンの金属塩に対する化合物（４）の使用量は１当量以上であり、化合物（４）が化合物（５）からの分離が困難な化合物の場合は、好ましくは１当量である。もし、化合物（２）に対して過剰量の化合物（３）が用いられ、ジアニオンが形成されると、化合物（４）との反応においてフルオレニル基の９位に置換基が導入され、結果としてフルオレニル基が遷移金属化合物の配位子として作用しなくなることが考えられる。逆に、化合物（２）に対して化合物（３）の使用量が少量だとアニオ

ン化されない化合物（２）が残るため、シクロペンタジエニル環部分に置換基を導入したものと無置換のものとの混合物となり、分離操作が必要となる。なお、一般にシクロペンタジエニル基上のプロトンはフルオレニル基上のプロトンよりも酸性が強いため、化合物（２）に対して、１当量の化合物（３）に代表される塩基を反応させると、シクロペンタジエニル部分のプロトンが脱離したモノアニオンが得られることが予想される。また、化合物（２）のモノアニオンに対して、化合物（４）の使用量が１当量未満であると、シクロペンタジエニル環部分に置換基を導入したものと無置換のものとの混合物となり、分離操作が必要となる。

【００３５】モノアニオンの金属塩の生成反応は、不活性溶剤中で行われることが好ましく、用いられる不活性溶剤の例としてヘキサンような脂肪族、トルエンのような芳香族の炭化水素溶剤、またはジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル溶剤が挙げられる。

【００３６】反応温度は、化合物（２）のモノアニオンの金属塩が安定に存在し得る温度であり、 $-100 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲から選択される。

【００３７】配位子である化合物（５）を遷移金属化合物（１）とする方法は公知であり、配位子化合物（５）を不活性溶剤中、２当量の化合物（３）のような脱プロトン化能を有する塩基と反応させ、化合物（５）をジアニオンの金属塩とし、四塩化ジルコニウムのような遷移金属のハロゲン化合物と反応させることによって、一般式（１）で示される遷移金属化合物を得ることができる。必要に応じてメチルリチウムのような反応剤との反応によって、ハロゲン以外の基を遷移金属化合物の X に導入した一般式（１）の遷移金属化合物を得ることができる。

【００３８】本発明はまた、置換シクロペンタジエニル基を有する遷移金属化合物と、該遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成させる化合物、必要に応じて有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒を提供するものである。ここで用いられる遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成させる化合物および有機金属化合物としては、以下のようなものが挙げられる。

【００３９】遷移金属化合物をカチオン性遷移金属化合物とし得る成分として、プロトン酸（６）、ルイス酸（７）、イオン化イオン性化合物（８）、ルイス酸性化合物（９）、アルミノオキサン（１０）、（１１）および粘土鉱物（１２）が挙げられる。

【００４０】そして、遷移金属化合物を触媒として用いる場合、遷移金属化合物のアルキル化、ヒドロ化等を含むカチオン性遷移金属化合物の生成、生成したカチオン性遷移金属化合物の触媒毒からの保護または反応場を提供する溶媒的役割として、アルキル基を少なくとも１個以上有する有機金属化合物（１３）を用いることができ

る。

【0041】本発明において用いられるプロトン酸は、下記一般式(6)



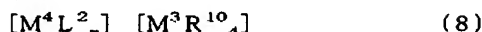
【式中、Hはプロトンであり、L¹は各々独立してルイス塩基であり、1は0<1≤2であり、M³はホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R¹⁰は各々独立して炭素数6～20のハロゲン置換アリール基である。】で表される化合物である。

【0042】ルイス酸は、下記一般式(7)



【式中、Cはカルボニウムカチオンまたはトロピリウムカチオンであり、M³はホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R¹⁰は各々独立して炭素数6～20のハロゲン置換アリール基である。】で表される化合物である。

【0043】イオン化イオン性化合物は、下記一般式(8)



【式中、M⁴は周期表1族、2族、8族、9族、10族、11族または12族から選ばれる金属の陽イオンであり、L²はルイス塩基またはシクロペンタジエニル基であり、rは0≤r≤2であり、M³はホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R¹⁰は各々独立して炭素数6～20のハロゲン置換アリール基である。】で表される化合物である。

【0044】ルイス酸性化合物は、下記一般式(9)



【式中、M³はホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R¹⁰は各々独立して炭素数6～20のハロゲン置換アリール基である。】で表される化合物である。

【0045】一般式(6)で表されるプロトン酸の具体例として、ジエチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラメチレンオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ-n-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジエチルオキシニウムテトラキス(ペン

タフルオロフェニル)アルミネート、ジメチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、テトラメチレンオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、トリ-n-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0046】一般式(7)で表されるルイス酸としては、具体的にはトリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、トロピリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

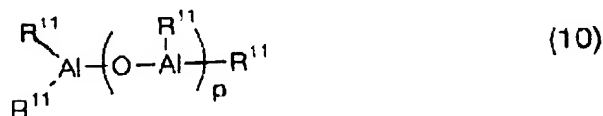
【0047】一般式(8)で表されるイオン化イオン性化合物としては、具体的にはリチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等のリチウム塩、またはそのエーテル錯体、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等のフェロセニウム塩、シルバーテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、シルバーテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等の銀塩等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0048】一般式(9)で表されるルイス酸性化合物の具体的な例として、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボラン、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0049】また、本発明で用いられるアルミノオキサンは、環状および直鎖状の形態が考えられ、一般式(10)または(11)で示される。

【0050】

【化7】



【0051】

【化8】



【0052】〔式中、 p は2以上の整数であり、 R^{11} は同一でも異なってもよく、炭化水素基、アルキルアミノ基、メトキシ基であり、少なくとも1つの R^{11} は炭素数1～20の炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基を例示することができる。〕さらに、本発明において用いられる粘土鉱物としては、一般には、ケイ素イオンに酸素イオンが配位してできる四面体と、アルミニウム、マグネシウムまたは鉄等のイオンに酸素または水酸化物のイオンが配位してできる八面体とから構成される無機高分子化合物であり、多くの粘土鉱物の骨格構造は電気的に中性ではなく、表面に正または負の電荷を帯びており、この負電荷を補償するためにカチオンを有しており、このカチオンは他のカチオンとイオン交換が可能である。本発明において用いられる粘土鉱物は、このようなカチオン交換能を有するものであり、具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト等のカオリン鉱物；モンモリロナイト、ヘクトライト、バイデライト、サボナイト、テニオライト、ソーコナイト等のスメクタイト族；白雲母、パラゴナイト、イライト等の雲母族；パーミキュライト族；マーガライト、クリントナイト等の脆雲母族；ドンバサイト、クッケアイト、クリノクロア等の緑泥石族；セピオライト；パリゴルスカイトなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらの粘土鉱物は天然に存在するが、人工合成により不純物の少ないものを得ることもでき、本発明においては、ここに示した天然の粘土鉱物および人工合成により得られる粘土鉱物が使用可能である。

【0053】また、本発明において用いられる粘土鉱物は、予め化学処理を行うことが好ましい。この化学処理には、酸、アルカリによる処理、塩類処理および有機化合物、無機化合物処理による複合体生成などが含まれる。酸処理、アルカリ処理は単に不純物を除去することの他に、粘土鉱物の結晶構造内の金属カチオンの一部を溶出させたり、結晶を完全に破壊して非晶質に変えることができる。この際に用いられる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等のブレンステッド酸が例示され、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムが好ましく用いられる。

【0054】塩類処理や有機化合物、無機化合物との反応による複合体の生成では、基本的には結晶構造が破壊されることはなく、カチオン交換により性状の異なる新しい粘土化合物にすることが可能である。塩類処理において用いられる化合物としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化アンモニウム等のイオン性ハロゲン化合物；硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウム、硫酸アンモニウム等の硫酸塩；炭酸カリウ

ム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム等のリン酸塩などの無機塩および酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、シュウ酸カリウム、クエン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム等の有機酸塩などが例示される。

【0055】粘土鉱物の有機複合体の合成に用いられる有機化合物としては、後述のオニウム塩の他に、トリチルクロライド、トロピリウムブロマイド等の炭素カチオンを生成するような化合物やフェロセニウム塩等の金属錯体カチオンを生成する錯体化合物が例示される。無機複合体の合成に用いられる無機化合物としては、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化クロム等の水酸化物カチオンを生成する金属水酸化物などが例示される。

【0056】本発明において用いられる粘土鉱物のうち特に好ましくは、粘土鉱物中に存在する交換性カチオンである金属イオンを特定の有機カチオン成分と交換した粘土鉱物-有機イオン複合体である変性粘土化合物である。この変性粘土化合物に導入される有機カチオンとして、具体的にはブチルアンモニウム、ヘキシルアンモニウム、デシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、ジアミルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、 N 、 N -ジメチルデシルアンモニウム等の脂肪族アンモニウムカチオン、アニリニウム、 N -メチルアニリニウム、 N 、 N -ジメチルアニリニウム、 N -エチルアニリニウム、 N 、 N -ジエチルアニリニウム、ベンジルアンモニウム、トルイジニウム、ジベンジルアンモニウム、トリベンジルアンモニウム、 N 、 N 、2、4、6-ペンタメチルアニリニウム等の芳香族アンモニウムカチオン等のアンモニウムイオン、あるいはジメチルオキシニウム、ジエチルオキシニウム等のオキシニウムイオンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらの有機カチオンを粘土鉱物中の交換性カチオンと交換させるために、粘土鉱物はこれらの有機カチオンから構成されるオニウム化合物と反応せしめられる。このオニウム化合物として具体的には、プロピルアミン塩酸塩、イソプロピルアミン塩酸塩、ブチルアミン塩酸塩、ヘキシルアミン塩酸塩、デシルアミン塩酸塩、ドデシルアミン塩酸塩、ジアミルアミン塩酸塩、トリブチルアミン塩酸塩、トリアミルアミン塩酸塩、 N 、 N -ジメチルデシルアミン塩酸塩、 N 、 N -ジメチルウンデシルアミン塩酸塩等の脂肪族アミンの塩酸塩、アニリン塩酸塩、 N -メチルアニリン塩酸塩、 N 、 N -ジメチルアニリン塩酸塩、 N -エチルアニリン塩酸塩、 N 、 N -ジエチルアニリン塩酸塩、 o -トルイジン塩酸塩、 p -トルイジン塩酸塩、 N -メチル- o -トルイジン塩酸塩、 N -メチル- p -トルイジン塩酸塩、 N 、 N -ジメチル- o -トルイジン塩酸塩、 N 、 N -ジメチル- p -トルイジン塩酸塩、ベンジルアミン塩酸塩、ジベンジルアミン塩酸塩、

N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリン塩酸塩等の芳香族アミンの塩酸塩、あるいは塩酸塩に代えてこれらのアミン化合物のフッ化水素酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩または硫酸塩などで例示されるアンモニウム化合物、メチルエーテルの塩酸塩、エチルエーテルの塩酸塩、フェニルエーテルの塩酸塩等のオキソニウム化合物が例示されるが、これらに限定されるものではない。これらのアンモニウム化合物やオキソニウム化合物などのオニウム化合物のうち、粘土鉱物の変性において好ましく用いられるのはアンモニウム化合物であり、さらに好ましくは芳香族アミンの塩である。

【0057】粘土鉱物と反応せしめるオニウム化合物は、予め単離したものをを用いてもよいし、粘土鉱物との反応の際に用いる反応溶媒中において、対応するアミン化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物等のヘテロ原子を含む化合物と、フッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸あるいは硫酸等のプロトン酸とを接触させたものをそのまま用いてもよい。変性の際の粘土鉱物とオニウム化合物との反応条件は特に制限はなく、またその反応量比についても特に制限はないが、粘土鉱物中に存在するカチオンに対して0.5当量以上のオニウム化合物と反応させることが好ましく、さらに好ましくは当量以上である。粘土鉱物は、1種類を単独で使用しても複数種類を混合して使用してもよく、オニウム化合物も1種類を単独で使用しても複数種類を混合して使用してもよい。また、この時用いる反応溶媒としては、水もしくは極性を有する有機溶媒、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、アセトン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、塩化メチレン等が例示され、これらの溶媒は単独もしくは混合溶媒として用いることができる。このうち特に水もしくはアルコールが好ましく用いられる。

【0058】本発明の触媒の構成成分として用いられるプロトン酸(6)、ルイス酸(7)、イオン化イオン性化合物(8)、ルイス酸性化合物(9)、アルミノオキサン(10)、(11)および粘土鉱物(12)は、上記の遷移金属化合物と反応し、カチオン性遷移金属化合物を生成し得る化合物であり、生成したカチオン性遷移金属化合物に対して、対アニオンを提供する化合物である。

【0059】本発明において用いられる有機金属化合物としては、周期表1族、2族、13族、SnまたはZnを含む有機金属を挙げることができ、具体的には下記一般式(13)



【式中、 M^s は周期表1族、2族、13族、SnまたはZnの元素である。R¹²は各々独立して水素原子、炭素数1~24のアルキル基もしくはアルコキシ基、または炭素数6~24のアリール基、アリールオキシ基、アリ

ールアルキル基、アリールアルコキシ基、アルキルアリール基もしくはアルキルアリールオキシ基であり、少なくとも1つのR¹²は水素原子、炭素数1~24のアルキル基または炭素数6~24のアリール基、アリールアルキル基もしくはアルキルアリール基である。sはM^sの酸化数に等しい。】で表される有機金属化合物である。

【0060】前記一般式(13)で表される化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリアミルアルミニウム、ジメチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソプロピルアルミニウムエトキシド、ジ-n-プロピルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド、ジ-n-ブチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-プロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライドなどの有機アルミニウム化合物、メチルリチウム、ブチルリチウムなどの有機リチウム化合物、臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウムなどの有機マグネシウム化合物等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。これらの有機金属化合物において、好ましくは有機アルミニウム化合物である。

【0061】以上述べた触媒構成成分より触媒を調製する方法は特に制限はなく、調製の方法として、各成分に関して不活性な溶媒中あるいは重合を行うモノマーを溶媒として用い、混合する方法などを挙げることができる。また、これらの成分の反応はカチオン性遷移金属化合物が生成する条件であれば、各成分の接触の順番に関しても特に制限はなく、この処理を行う温度、処理時間も特に制限はない。

【0062】また、触媒系において遷移金属化合物に対するプロトン酸、ルイス酸、イオン化イオン性化合物および/またはルイス酸性化合物の量は0.1~100倍モルとするのが好ましく、特に0.5~30倍モルとすることが好ましい。

【0063】さらに、これとは別に用いられる第三成分の有機金属化合物の量は特に限定されないが、好ましくは遷移金属化合物の100000倍モル以下であり、これ以上の量であると脱灰の工程を考慮する必要が出てくる。カチオン性遷移金属化合物の安定化および触媒毒の排除の観点を考えあわせると有機金属化合物を1~10000倍モルの範囲で使用する事が好ましい。

【0064】また、触媒を調製する際に用いられるアルミノオキサンの使用量は遷移金属化合物に対して特に制限はないが、10~100000倍モルの範囲が好まし

く、10倍モル未満であるとカチオン性遷移金属化合物の安定性が損なわれ、100000倍モルを超えてアルミノオキサンを使用すると脱灰の工程を考慮する必要がある。さらに好ましくは10~10000倍モルの範囲である。

【0065】さらに、遷移金属化合物に対して任意の比率で一般式(13)で表される有機金属化合物を混合してよいが、脱灰の必要性を排除する意味から10000倍モル以下で用いるのが好ましい。

【0066】また、触媒系において遷移金属化合物に対する粘土鉱物の量は、遷移金属化合物と反応するのに十分な量の粘土鉱物の量であれば特に制限はないが、遷移金属に対する粘土鉱物中のカチオン量が1~10000倍モルが好ましい。1倍モル未満では十分な活性が得られないし、10000倍モルを越えると触媒当たりの活性が低くなり、ポリマー中の灰分除去の必要性が生じる。さらに、第三成分の有機金属化合物の量は特に限定されないが、好ましくは遷移金属化合物の100000倍モル以下であり、これを越える量であると脱灰の工程を考慮する必要がある。触媒の安定化および触媒毒の排除の観点を考えあわせると有機金属化合物を1~10000倍モルの範囲で使用することが特に好ましい。

【0067】本発明におけるオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合は、通常の方法、すなわちスラリー重合、気相重合、高圧重合、溶液重合、塊状重合のいずれでも使用できる。

【0068】本発明による遷移金属化合物を触媒成分として用いる際、2種類以上の遷移金属化合物を用いて重合を行うことも可能である。

【0069】重合時、溶媒を用いるときは、一般に用いられている有機溶媒であればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン等が挙げられ、また、プロピレン、ブテン-1、オクテン-1、ヘキセン-1などの重合時に供されるオレフィンそれ自身を溶媒として用いることもできる。

【0070】本発明において重合に供されるオレフィンは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、スチレン等の α -オレフィン、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン、シクロブテン等の環状オレフィン等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また重合を行う際、これらのうちの1種を用いた単独重合、さらには2種以上用いた共重合を行うこともできる。

【0071】本発明の方法を用いてポリオレフィンを製造する上で、重合温度、重合時間、重合圧力、モノマー

濃度などの重合条件について特に制限はないが、重合温度は-100~300℃、重合時間は10秒~20時間、重合圧力は常圧~3500kg/cm²Gの範囲で行うことが好ましい。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて2段以上に分けて行うことも可能である。また、重合終了後に得られるポリオレフィン、従来既知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥してポリオレフィンを得ることができる。

【0072】なかでも、エチレンおよび/または炭素数3以上のオレフィンからなるLLDPE、オレフィン系エラストマーの製造において、公知の技術である、溶媒を用いた溶液重合法や高温高圧重合法を用いる際、本発明におけるオレフィン重合触媒を用いることによって、高分子量のオレフィン(共)重合体を得ることができる。

【0073】溶液重合法での重合条件は以下のようであり、重合温度は、生成するポリマーが溶解し得る温度であれば特に限定されないが、重合温度が高い方が溶液粘度の低下および重合熱の除去が容易となることから重合体の生産性は向上すると考えられる。このことから、300℃以下の温度が好ましいが、重合体の分子量の低下を招く連鎖移動反応を抑えるという観点からは重合温度は低いほうがよく、250℃以下の重合温度で行うことがさらに好ましい。重合時の圧力についても特に限定されないが、経済性を考えると大気圧~200kg/cm²の範囲が好ましい。また、溶液重合において用いられる溶媒としては、上述の通り一般に用いられている有機溶媒あるいはモノマー自身を溶媒として用いることができる。

【0074】高温高圧法での重合条件は以下のようであり、重合温度は120℃以上の温度であれば特に限定されないが、先に溶液重合で述べたような理由により、重合体の生産性の観点から120℃以上300℃以下の温度が好ましいが、重合体の分子量の低下を招く連鎖移動反応を抑えるという観点から120℃以上250℃以下の重合温度で行うことがさらに好ましい。重合圧力についても特に限定されないが、重合体の生産性の点から500~3500kg/cm²の圧力下で実施することが好ましい。

【0075】この際、高圧法プロセスとしては、ベッセルタイプあるいはチューブラータイプの反応器等が挙げられる。

【0076】本発明によれば、得られる重合体が熔融するような高温下での重合において、高分子量のオレフィン重合体を効率的に製造することができる。

【0077】また、プロピレンのような α -オレフィンの重合においても、本触媒系を用いることによって、遷移金属化合物のシクロペンタジエニル環上の置換基の種

類、位置および数を変えることにより、アタクチックポリプロピレン、アイソタチックポリプロピレン、ヘミアイソタチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン等の多様な立体規則性を有する高分子量のポリプロピレンを得ることができる。

【0078】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するため、遷移金属化合物の合成および重合の結果を例示するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0079】反応、重合操作および溶媒精製は、すべて精製アルゴンまたは乾燥窒素の不活性ガス雰囲気で行った。また、反応に用いた溶媒は、すべて予め公知の方法で精製、乾燥および/または脱酸素を行ったものを用いた。反応に用いた化合物は、公知の技術を用いるかあるいは応用し、合成、同定したものを用いた。

【0080】本発明で得られたオレフィン重合体の重量平均分子量(Mw)および分子量分布(Qw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(WATERS社製 150C型)を用いて、カラムTSK-GEL GMHHR-H(S)、溶離液 α -ジクロロベンゼン、測定温度140℃、測定濃度7mg(サンプル)/10ml(α -ジクロロベンゼン)の条件で測定した。

【0081】また、MFR(メルトフローレート)は、ASTM D1238条件Eに準ずる方法にて測定を行った。

【0082】遷移金属化合物およびエチレン/ α -オレフィン共重合体の α -オレフィン成分単位の測定は、各々、400MHz ^1H -NMRスペクトル、 ^{13}C -NMRスペクトル(日本電子(株)製 JNMGX400)測定により算出した。

【0083】オレフィン重合体の融点(T_m)は、DSC(SEIKO社製 DSC200)を用いて、200℃で5分保持したサンプルを0℃まで冷却させた後に、10℃/分で昇温させたときの結晶溶融ピークを測定することで算出した。

【0084】実施例1

[ジフェニルメチレン(3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成] 100mlのシュレンクの容器に、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)-9-フルオレン 2.14gをテトラヒドロフラン(THF)50mlに溶解させ、-78℃に冷却した。これに1.70Mのn-BuLiのヘキサン溶液3.2mlを滴下し、そのまま2時間攪拌した。この溶液に、-78℃でヨウ化メチル2mlを加え、攪拌下、一晩かけて室温まで自然昇温させた後、酢酸エチルにより抽出した。溶媒を除去して淡黄色の固体を2.20g得た。この固体2.04gを別のシュレンクに取り、トルエン70mlおよびTHF6m

lを加えて0℃に冷却した。ここへ1.70Mのn-BuLiのヘキサン溶液6.1mlを滴下し、室温まで自然昇温させた。この反応溶液に、四塩化ジルコニウム 1.16gとトルエン50mlの懸濁液を加え、一晩攪拌した後、熱時濾過し、濾液を濃縮したところ赤褐色の固体を得た。この化合物の ^1H -NMRチャートを図1に示す。

【0085】実施例2

[ジフェニルメチレン(3-イソプロピルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成] ヨウ化メチルに代えてヨウ化イソプロピルを用いた以外は実施例1と同様に合成を行った。得られた遷移金属化合物の ^1H -NMRチャートを図2に示す。

【0086】実施例3

[ジフェニルメチレン(3-ベンジルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成] ヨウ化メチルに代えて臭化ベンジルを用いた以外は実施例1と同様に合成を行った。得られた遷移金属化合物の ^1H -NMRチャートを図3に示す。

【0087】実施例4

[ジフェニルメチレン(3-(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成] ヨウ化メチルに代えてトリメチルシリルクロライドを用いた以外は実施例1と同様に合成を行った。得られた遷移金属化合物の ^1H -NMRチャートを図4に示す。

【0088】実施例5

[ジフェニルメチレン(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成] 100mlのシュレンクの容器に、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)-9-フルオレン 6.58gをTHF150mlに溶解させ、-78℃に冷却した。これに1.70Mのn-BuLiのヘキサン溶液9.8mlを滴下し、そのまま2時間攪拌した。この溶液に、-78℃でヨウ化メチル5mlを加え、攪拌下、一晩かけて室温まで自然昇温させた後、酢酸エチルにより抽出した。溶媒を除去して淡黄色の固体を6.34g得た。この固体5.06gを別の100mlシュレンクに取り、THF120mlに溶解させ、-78℃に冷却した。これに1.70Mのn-BuLiのヘキサン溶液7.4mlを滴下し、そのまま2時間攪拌した。この溶液に、-78℃でヨウ化メチル5mlを加え、攪拌下、一晩かけて室温まで自然昇温させた後、酢酸エチルにより抽出した。溶媒を除去して淡黄色の固体を4.51g得た。この固体2.81gを別のシュレンクに取り、トルエン70mlおよびTHF6mlを加えて0℃に冷却した。ここへ1.70Mのn-BuLiのヘキサン溶液8.0mlを滴下し、室温まで自然昇温させた。この反応溶液に、四塩化ジルコニウム1.58gとトルエン50mlの懸濁液を加え、一晩攪拌した後、熱時濾

過し、濾液を濃縮し固体を得た。この化合物の¹H-NMRチャートを図5に示す。

【0089】比較例1

300mlのシュレンクの容器に、フルオレン5.14gをTHF100mlに溶解させ、-78℃に冷却した。攪拌下、1.64Mのn-BuLiのヘキサン溶液20mlを滴下した後、一晩かけて室温まで自然昇温させた。-78℃に冷却し、3-メチル-6,6-ジフェニルフルペン 7.53gのTHF(100ml)溶液を加えた。一晩かけて室温まで自然昇温させた後、室温で2日間攪拌した。さらに加熱し、還流条件下で反応を行ったが、ガスクロマトグラフィーで反応を追跡したところ、フルオレンはほとんど消費されておらず、ジフェニルメチレン(3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの配位子であるジフェニルメチレン(3-メチルシクロペンタジエニル)(9-フルオレン)を得ることはできなかった。

【0090】実施例6

【エチレン/ヘキセン-1の溶液重合】溶媒として脂肪族系炭化水素(IPソルベント1620(出光石油化学(株)製)600mlおよびヘキセン-1 20mlを1l反応器に加え、反応器の温度を170℃に設定した。そして、この反応器に圧力が20kg/cm²となるようにエチレンを供給した。

【0091】一方、別の容器においてジフェニルメチレン(3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド 0.5μmolをトル

エンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(トリイソブチルアルミニウム20wt%)をアルミニウム換算で125μmol加えて1時間攪拌した。次に、この混合物をN,N-ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート 0.6μmolをトルエン1mlに溶解した溶液に加え、10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に供給した。

【0092】混合物を反応器に供給した後、170℃まで昇温し、この状態で反応器を1500rpmで20分間攪拌し、重合反応を行った。得られた重合体を真空下100℃で6時間乾燥した。その結果、35.2gの共重合体を得た。得られた重合体のMFR等の測定結果を表1に示す。

【0093】実施例7~13

実施例6において、実施例6の重合条件の代わりに表1に示す重合条件にてエチレン/ヘキセン-1の溶液重合を行った。同じく結果を表1に示す。

【0094】比較例2

ジフェニルメチレン(3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドに代えてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロライドを用い、重合を150℃で行った以外は実施例1と同様に共重合を行った。結果を表1に示す。

【0095】

【表1】

【0096】実施例14

【エチレン／ヘキセン-1のスラリー重合】溶媒としてトルエン1000mlおよびヘキセン-1 20ml、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（トリイソブチルアルミニウム20wt%）アルミニウム換算で440μmolを2l反応器に加え、反応器の温度を80℃に設定した。そして、この反応器に圧力が4kg/cm²となるようにエチレンを供給した。

【0097】一方、別の容器において、ジフェニルメチレン（3-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド 0.23μmolをト

	遷移金属化合物 μmol	AH化合物 μmol	第三成分 μmol	重合温度 ℃	収量 g	3dFR (190℃) g/10分	MW g/mol x 10 ⁴	Qw	Tm ℃
実施例6	Ph ₂ C(3-MeCp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	PhMe ₂ NH·B(C ₆ F ₅) ₄ 0.6	170	36.2	6.5	6.1	2.0	119
実施例7	Ph ₂ C(3-MeCp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	PhMe ₂ NH·B(C ₆ F ₅) ₄ 0.6	200	21.0	20.6			120
実施例8	Ph ₂ C(3-i-PrCp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	PhMe ₂ NH·B(C ₆ F ₅) ₄ 0.6	170	32.0	5.5	6.7	2.0	120
実施例9	Ph ₂ C(3-i-PrCp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	PhMe ₂ NH·B(C ₆ F ₅) ₄ 0.6	200	27.0	66.9	3.4	2.1	121
実施例10	Ph ₂ C(3,4-Me ₂ Cp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	PhMe ₂ NH·B(C ₆ F ₅) ₄ 0.6	170	43.0	1.8	8.8	1.9	123
実施例11	Ph ₂ C(3,4-Me ₂ Cp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	PhMe ₂ NH·B(C ₆ F ₅) ₄ 0.6	200	12.0	5.2			123
実施例12	Ph ₂ C(3,4-Me ₂ Cp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	Ph ₃ C·B(C ₆ F ₅) ₄ 0.6	170	45.0	1.5			123
実施例13	Ph ₂ C(3,4-Me ₂ Cp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	MAO 1000	-	170	47.5	1.2			122
比較例2	Ph ₂ C(Cp)(Ind)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	PhMe ₂ NH·B(C ₆ F ₅) ₄ 0.6	150	2.0	120			

ルエン600ml、エチレン 20kg/cm²、ヘキセン-1 20ml、重合時間 20分

Ph₂C(3-MeCp)(Flu)ZrCl₂ : シンチエチレン(3-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジクロライド

Ph₂C(3-i-PrCp)(Flu)ZrCl₂ : シンチエチレン(3-イソプロピルシクロペンタジエニル)フルオレニルジクロライド

Ph₂C(3,4-Me₂Cp)(Flu)ZrCl₂ : シンチエチレン(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジクロライド

Ph₂C(Cp)(Ind)ZrCl₂ : シンチエチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジクロライド

TIBAL : トリイソブチルアルミニウム MAO : メチルalumoxane

PhMe₂NH·B(C₆F₅)₄ : N,N-ジフェニルアミン・ペンタフルオロフェニルborane Ph₃C·B(C₆F₅)₄ : トリフェニルメチル・ペンタフルオロフェニルborane

ルエンに溶解し、次にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（トリイソブチルアルミニウム20wt%）アルミニウム換算で58μmolを加えて10分間攪拌した。次に、この混合物をN,N-ジメチルアニリンニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0.28μmolをトルエン1mlに溶解した溶液に加え、10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に供給した。

【0098】混合物を反応器に供給した後、80℃で反応器を600rpmで10分間攪拌し、重合反応を行った。得られた共重合体を真空下100℃で6時間乾燥し

実施例 14 において、実施例 14 の重合条件の代わりに

【表 2】

[illegible]

【0102】重合終了後、多量のエタノールによってポリマーを洗浄し、90℃で8時間減圧乾燥を行った。その結果、ヘキセン-1含量21.0mol%、230℃、2.16kg/cm²荷重で測定したMFRが0.30g/10分のエチレン/ヘキセン-1共重合体18.0gが得られた。結果を表3に示す。

【0103】実施例20

実施例19において、実施例19の重合条件の代わりに表3に示す重合条件にてエチレンとヘキセン-1の共重合を行った。このときの重合結果を同じく表3に示す。

【0104】比較例3

ジフェニルメチレン（3-メチルシクロペンタジエンル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドに代えてビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエンル）ジルコニウムジクロライドとし、その他の重合条件を表3に示した条件にて実施例19と同様にして共重合を行った。このときの重合結果を同じく表3に示す。

【0105】比較例4

ジフェニルメチレン（3-メチルシクロペンタジエンル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドに代えてイソプロピリデン（シクロペンタジエンル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドとし、その他の重合条件を表3に示した条件にて実施例19と同様にして共重合を行った。このときの重合結果を同じく表3に示す。

【0106】

【表3】

	重合条件		重合結果				
	遷移金属化合物	μmol	ヘキセン-1 ml	収量 g	ヘキセン含量 mol%	MFR (230℃) g/10分	Tm ℃
実施例19	Ph ₂ C(3-MeCp)(Flu)ZrCl ₂	0.5	150	18.0	21.0	0.30	なし
実施例20	Ph ₂ C(3,4-Me ₂ Cp)(Flu)ZrCl ₂	0.5	200	42.8	21.9	0.31	なし
比較例3	(1,3-Me ₂ Cp) ₂ ZrCl ₂	0.5	200	14.6	4.2	*	96
比較例4	Me ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂	5.0	200	0.6	32.0	**	なし

遷移金属化合物/ $\text{PhMe}_2\text{NH}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/\text{Al}(\text{i-Bu})_3 = 1.0/1.2/1000$

エチレン分圧 4.0kg/cm^2 、トルエン 800ml（実施例20および比較例3、4）、850ml（実施例19）

重合温度 40°C 、重合時間 10分

* 共重合体が流れないために測定不可。

** 低分子量化に伴うばらつきがひどく測定不可。

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$: ジフェニルメチレン(3-メチルシクロペンタジエンル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド
 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{3,4-Me}_2\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$: ジフェニルメチレン(3,4-ジメチルシクロペンタジエンル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド
 $(\text{1,3-Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$: ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエンル)ジルコニウムジクロライド
 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$: イソプロピリデン(シクロペンタジエンル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド

【0107】実施例21

【プロピレンのスラリー重合】 溶媒としてトルエン500mlおよびプロピレン500mlを2lの反応器に加

え、反応器の温度を 40°C に設定した。

【0108】一方、別の容器において、ジフェニルメチレン（3-メチルシクロペンタジエンル）（フルオレニル）

ル) ジルコニウムジクロライド 4.6 μmol をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (トリイソブチルアルミニウム 20 wt %) アルミニウム換算で 1.2 mmol を加えて、10 分間攪拌した。次に、この混合物を N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

5.5 μmol をトルエン 10 ml に溶解した溶液に加え、10 分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に供給した。

【0109】混合物を反応器に供給した後、40℃で反応器を 600 rpm で 60 分間攪拌し、重合反応を行った。得られた重合体を真空下 100℃で 6 時間乾燥した。その結果、43.0 g の重合体を得た。得られた重合体の MFR 等の測定結果を表 4 に示す。

【0110】実施例 22~25

実施例 21 において、実施例 21 の重合条件の代わりに表 4 に示す重合条件にてプロピレンの重合を行った。このときの重合結果を同じく表 4 に示す。

【0111】比較例 5

ジフェニルメチレン (3-メチルシクロペンタジエニ

ル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドに代えてイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドを 5.0 μmol 用い、トリイソブチルアルミニウムを 500 μmol とし、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを 15 μmol 用いた以外は実施例 21 と同様に重合を行った。結果を表 4 に示す。

【0112】比較例 6

ジフェニルメチレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドに代えてエチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドを 1.0 μmol 用い、トリイソブチルアルミニウムを 500 μmol とし、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを 5 μmol 用いた以外は実施例 21 と同様に重合を行った。結果を表 4 に示す。

【0113】

【表 4】

触媒		重合結果							
	遷移金属化合物	μmol	$\text{PhMe}_2\text{NH}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ μmol	TIBAL μmol	収量 g	MFR (190℃) g/10分	Mw g/mol $\times 10^4$	Qw	Tm ℃
実施例21	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	4.6	5.5	1200	43.0	0.67	30.6	2.6	135
実施例22	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-}i\text{-PrCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	4.6	5.5	1200	35.7	0.73	26.7	2.4	135
実施例23	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3,4-Me}_2\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	4.6	5.5	1200	190	1.08	21.3	1.9	-
実施例24	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-PhCH}_2\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	4.6	5.5	1200	15.2	0.01			129
実施例25	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-Me}_3\text{SiCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	4.6	5.5	1200	39.5	0.68			114,136
比較例5	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	5.0	15	500	41.0		8.0	2.5	126,137
比較例6	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	1.0	5	500	230		4.0	2.3	141

【0114】実施例26

【変性粘土Aの調製】2 l フラスコ中、高純度モンモリロナイト 5.0 g (商品名クニピア、クニミネ工業社製) を十分に脱気した水 1 l に分散させた懸濁液に、N, N-ジメチルアニリン塩酸塩を 1.9 g (12.1 mmol) 溶解した水溶液 150 ml を加えた後、24 時間攪拌した。これをろ過後、水およびエタノールで洗浄し、室温で減圧乾燥し、変性粘土 A を得た。

【0115】【触媒懸濁液の調製】300 ml シュレンクに、上記で得られた変性粘土 A 1.0 g をトルエン 56 ml に懸濁させた後、トリエチルアルミニウム (1.

トルエン 500 ml、プロピレン 500 ml、重合温度 40℃、重合時間 60 分、重合圧力 10 kg/cm²

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$: ジフエニルメチレン(3-メチルシクロペンタジエニル)ジフルオレンイルジクロライド

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-}i\text{-PrCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$: ジフエニルメチレン(3-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジフルオレンイルジクロライド

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3,4-Me}_2\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$: ジフエニルメチレン(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジフルオレンイルジクロライド

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-PhCH}_2\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$: ジフエニルメチレン(3-ベンジルシクロペンタジエニル)ジフルオレンイルジクロライド

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-Me}_3\text{SiCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$: ジフエニルメチレン(3-(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル)ジフルオレンイルジクロライド

$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$: イソプロピルメチル(シクロペンタジエニル)ジフルオレンイルジクロライド

$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$: イソインドール(インデニル)ジフルオレンイルジクロライド

$\text{PhMe}_2\text{NH}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$: N,N-ジメチルアニリンボロテトラフルオロフェニルボレート

TIBAL : トリイソブチルアルミニウム

44 mmol/l、トルエン溶媒) 2.8 ml を加え、1 時間攪拌した。別途、50 ml シュレンクに、ジフエニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレンイル) ジルコニウムジクロライド 39.5 mg (67.5 μmol)、トルエン 40 ml、トリエチルアルミニウム (1.44 mmol/l、トルエン溶媒) 9.4 ml からなる溶液を調製し、この溶液 29.2 ml を上記変性粘土の懸濁液に加え、12 時間攪拌し、触媒懸濁液を得た。

【0116】【溶液重合】1 l のオートクレーブを窒素置換した後、C₉~C₁₃飽和炭化水素溶媒 (IP ソルベ

ント1620 (出光石油化学社製) 600ml およびヘキセン-1 20ml を加え、エチレンによりオートクレーブの内圧を21kg/cm²に調節し、オートクレーブの温度を170℃にした。次に、上記の方法で合成した触媒懸濁液1.1ml (Zr換算で0.5μmol) を含むデカン12ml をオートクレーブに加え、10分間重合を行った。重合反応終了後、未反応のエチレンを除去し、反応溶液にエタノールを投入し、51gのポリマーを得た。結果を表5に示す。

【0117】実施例27～29

実施例26において、実施例26の重合条件の代わりに表5に示す重合条件にてエチレン/ヘキセン-1の溶液重合を行った。同じく結果を表5に示す。

【0118】実施例30

〔変性粘土Bの調製〕高純度モンモリロナイトに代えて合成ヘクトライト (商品名ラボナイト、日本シリカ工業

社製) を用いた以外は実施例26と同様の方法により変性粘土Bを調製した。

【0119】〔触媒懸濁液の調製および溶液重合〕変性粘土Aに代えて変性粘土Bを用いた以外は実施例26と同様の方法により触媒懸濁液の調製および溶液重合を行った。結果を表5に示す。

【0120】実施例31

ジフェニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドに代えてジフェニルメチレン (3-イソプロピルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例30と同様の方法により溶液重合を行った。結果を表5に示す。

【0121】

【表5】

	遷移金属化合物 μmol	Al化合物 μmol	変性粘土化合物 mg	重合温度 ℃	収量 g	MFR (190℃) g/10分
実施例26	Ph ₂ C(3,4-Me ₂ Cp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	変性粘土A 12.5	170	51	6.0
実施例27	Ph ₂ C(3-Me ₃ SiCp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	変性粘土A 12.5	170	25	3.7
実施例28	Ph ₂ C(3-PhCH ₂ Cp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	変性粘土A 12.5	170	16	2.0
実施例29	Ph ₂ C(3-i-PrCp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	変性粘土A 12.5	170	60	23.6
実施例30	Ph ₂ C(3,4-Me ₂ Cp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	変性粘土B 12.5	170	63	7.3
実施例31	Ph ₂ C(3-i-PrCp)(Flu)ZrCl ₂ 0.5	TIBAL 125	変性粘土B 12.5	170	71	18.5

溶媒 600ml、エチレン 20kg/cm²、ヘキセン-1 20ml、重合時間 10分

Ph₂C(3,4-Me₂Cp)(Flu)ZrCl₂ : ジフェニルメチレン(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド

Ph₂C(3-Me₃SiCp)(Flu)ZrCl₂ : ジフェニルメチレン(3-(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド

Ph₂C(3-PhCH₂Cp)(Flu)ZrCl₂ : ジフェニルメチレン(3-フェニルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド

Ph₂C(3-i-PrCp)(Flu)ZrCl₂ : ジフェニルメチレン(3-イソプロピルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド

TIBAL : トリイソブチルアルミニウム

変性粘土A : N,N-ジメチルアニリウム変性モンモリロナイト

変性粘土B : N,N-ジメチルアニリウム変性ヘクトライト

【0122】

【発明の効果】本発明は、置換基を有するシクロペンタジエニルとフルオレンとがジアリールメチレン基を介して結合してなる化合物を配位子とする遷移金属化合物を提供するものであり、また該遷移金属化合物を触媒成分とすることによって、高分子量のポリオレフィンを生産性良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で合成したジフェニルメチレン (3

ーメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの¹H-NMRスペクトルである。

【図2】 実施例2で合成したジフェニルメチレン (3-イソプロピルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの¹H-NMRスペクトルである。

【図3】 実施例3で合成したジフェニルメチレン (3-ベンジルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジル

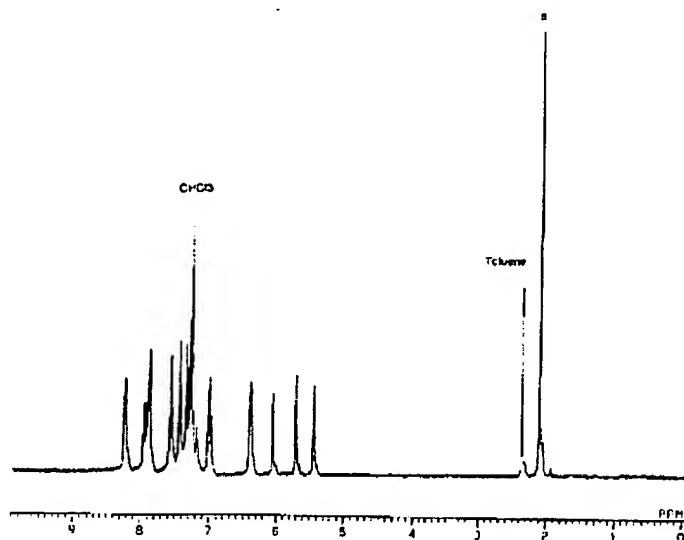
ルコニウムジクロライドの ^1H -NMRスペクトルである。

【図4】 実施例4で合成したジフェニルメチレン（3-（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドの ^1H -NMRス

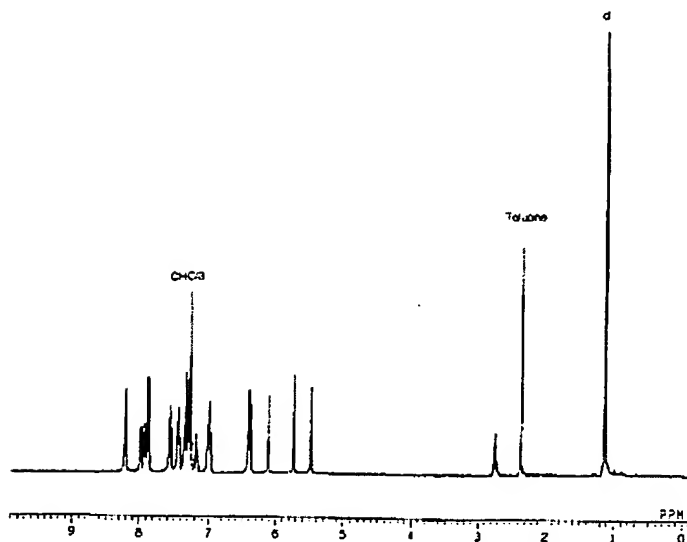
ペクトルである。

【図5】 実施例5で合成したジフェニルメチレン（3,4-ジメチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドの ^1H -NMRスペクトルである。

【図1】



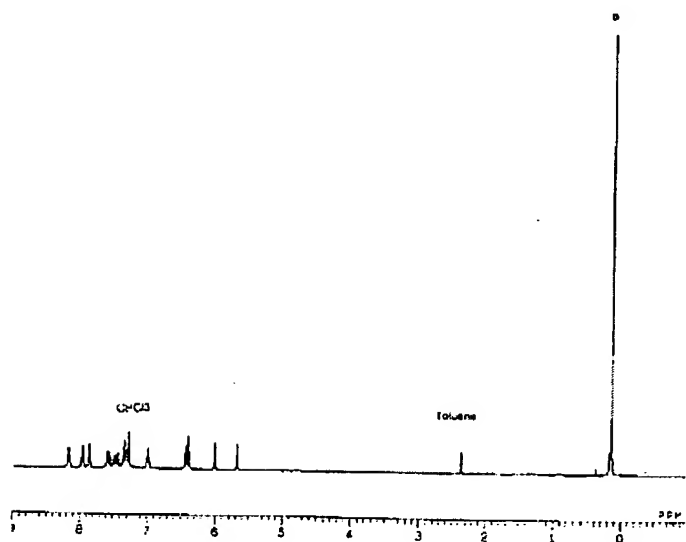
【図2】



【图 3】



【图 4】



【图 5】

